



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 43 600 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 02 F 3/30

②1 Aktenzeichen: 101 43 600.9
②2 Anmeldetag: 5. 9. 2001
④3 Offenlegungstag: 20. 3. 2003

DE 101 43 600 A 1

⑦1 Anmelder:
Diering, Bernd, Dr.-Ing., 52072 Aachen, DE; Diering,
Andreas, Dipl.-Ing., 52072 Aachen, DE; Metzen,
Peter, Dipl.-Ing., 52080 Aachen, DE

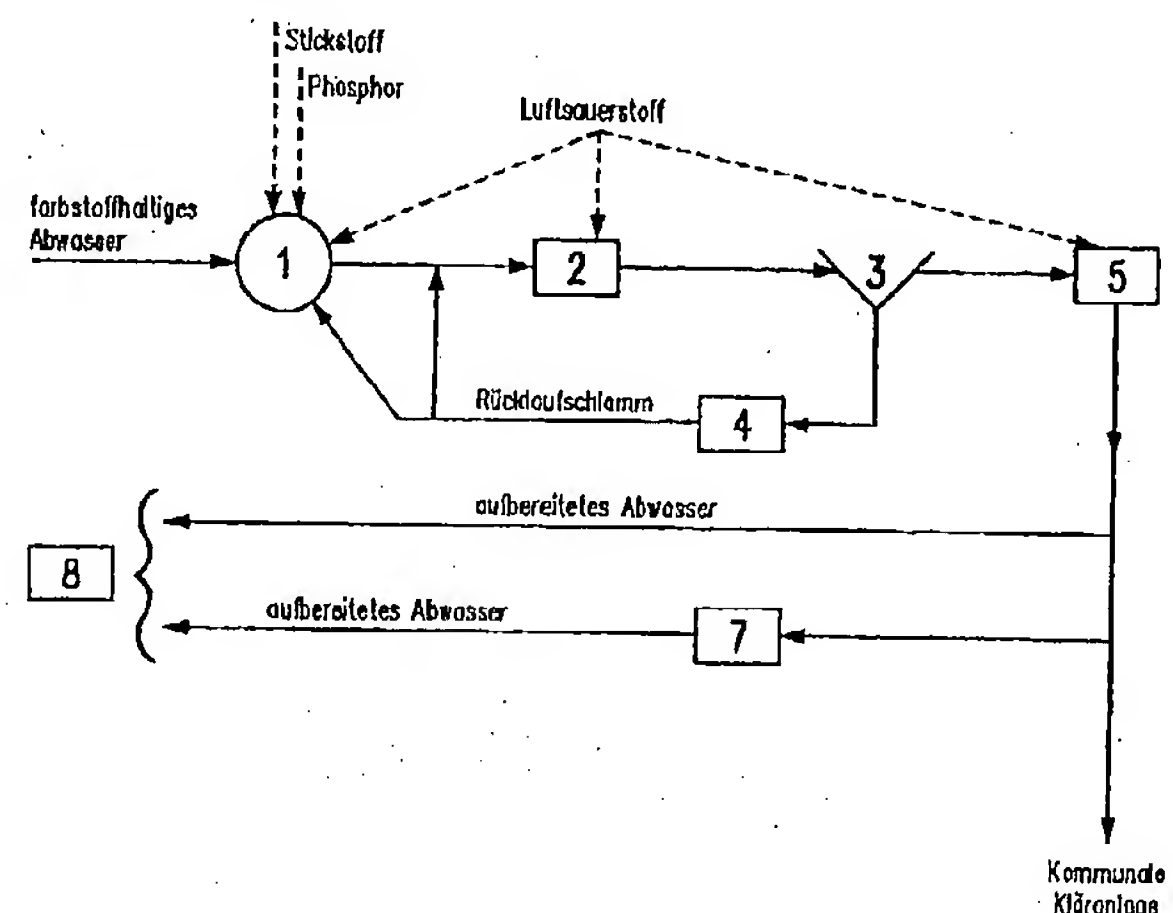
⑦4 Vertreter:
W. König und Kollegen, 52072 Aachen

⑦2 Erfinder:
Hempel, Dietmar C., Prof. Dr.-Ing., 38302
Wolfenbüttel, DE; Jung, Thomas, 24848 Kropp, DE;
Krull, Rainer, Dr., 38116 Braunschweig, DE;
Döpfens, Eckart, 30175 Hannover, DE; Diering,
Bernd, Dr.-Ing., 52072 Aachen, DE; Diering,
Andreas, Dipl.-Ing., 52076 Aachen, DE; Metzen,
Peter, Dipl.-Ing., 52080 Aachen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur biologischen Aufbereitung von farbstoffhaltigen Abwässern aus der Textil- und Lederindustrie

⑤7 Bei einem Verfahren zu biologischen Aufbereitung von farbstoffhaltigen Abwässern aus der Textil- und Lederindustrie, insbesondere von Azo- und Schwefelfarbstoffe enthaltenden Abwässern, wobei die farbstoffhaltigen Abwässer einer anaeroben Vorstufe mit negativem Redoxpotential (1. Behandlungsstufe) zugeleitet werden, sie nach einer von der Art der Farbstoffe abhängigen Mindestaufenthaltszeit in der anaeroben Vorstufe in eine fakultativ anaerobe oder aerobe Belebungsstufe gelangen (2. Behandlungsstufe), in der bei einer Raumbelastung von $\geq 1,0 \text{ kg BSB}/(\text{m}^3 \times \text{d})$ (biologischer Sauerstoffbedarf darf pro Kubikmeter Abwasser und Tag) und einem positiven Redoxpotential zwischen 0 mV und +180 mV Belebtschlamm angezüchtet wird, der Belebtschlamm nach Sedimentation teilweise in die Belebungsstufe und teilweise in die anaerobe Vorstufe zurückgeleitet und ansonsten nach Eindickung entfernt wird, den Abwässern in der Vorstufe und/oder der Belebungsstufe Nährstoffe zugegeben und in der Vorstufe das negative Redoxpotential aufrechterhalten wird und die aus der Belebungsstufe kommenden Abwässer in einer aerobe Nachbehandlungsstufe (3. Behandlungsstufe) geführt werden, soll bei relativ geringem Mehraufwand den nach dem bekannten Verfahren anfallenden Abwässern eine gegebenenfalls noch vorhandene Restfarbigkeit entzogen werden, um sie als Prozesswasser wiederverwendbar zu machen.
Dies wird dadurch erreicht, dass den in bekannter Weise aufbereiteten Abwässern = Recyclingwässern in ...



DE 101 43 600 A 1

[0001] Verfahren zur biologischen Aufbereitung von farbstoffhaltigen Abwässern aus der Textil- und Lederindustrie, insbesondere von Azo- und Schwefelfarbstoffe enthaltenden Abwässern, wobei die farbstoffhaltigen Abwässer einer anaeroben Vorstufe mit negativem Redoxpotential (1. Behandlungsstufe) zugeleitet werden, sie nach einer von der Art der Farbstoffe abhängigen Mindestaufenthaltszeit in der anaeroben Vorstufe in eine fakultativ anaerobe oder aerobe Belebungsstufe gelangen (2. Behandlungsstufe), in der bei einer Raumbelastung von $\geq 1,0 \text{ kg BSB}/(\text{m}^3 \times \text{d})$ (biologischer Sauerstoffbedarf pro Kubikmeter Abwasser und Tag) und einem positivem Redoxpotential zwischen 0 mV und +180 mV Belebtschlamm angezüchtet wird, der Belebtschlamm nach Sedimentation teilweise in die Belebungsstufe und teilweise in die anaerobe Vorstufe zurückgeleitet und ansonsten nach Eindickung entfernt wird, den Abwässern in der Vorstufe und/oder der Belebungsstufe Nährstoffe zugegeben und in der Vorstufe das negative Redoxpotential aufrechterhalten wird und die aus der Belebungsstufe kommenden Abwässer in eine aerobe Nachbehandlungsstufe (3. Behandlungsstufe) geführt werden.

[0002] Ein in den letzten Jahren verändertes Umweltbewusstsein sowie hierauf beruhende Änderungen der Abwasserbehandlungsvorschriften verlangen eine deutliche Reduzierung von abwasserbelastenden Stoffen wie Textilhilfsmitteln, halogenierten Kohlenwasserstoffen und Farbstoffen aus der Textil- und Lederindustrie.

[0003] Zur Aufbereitung derartiger farbstoffhaltiger Abwässer sind bisher fast ausschließlich chemische und physikalische Aufbereitungsmethoden benutzt worden, die fallweise mit aeroben biologischen Verfahren kombiniert wurden.

[0004] Aus der gattungsbildenden DE 197 16 939 ist es bekannt, die aus der aeroben Nachbehandlungsstufe austretenden Abwässer danach in einen Vorfluter abzugeben oder einer anderen Nutzung zuzuführen.

[0005] Bei diesem bekannten Verfahren wird durch den Einsatz von adaptierten Mikroorganismen, die in einer hochbelasteten, fakultativ anaerob oder aerob betriebenen Belebungsstufe (2. Behandlungsstufe) erzeugt werden, in einer anaeroben/anoxischen Vorstufe (1. Behandlungsstufe) durch Reduktion der Aufschluss aerob schwer abbaubarer bzw. aerobpersistenter Verbindungen, darunter auch AOX (halogenierte Kohlenwasserstoffe), die durch die dann anschließende biologische Oxidation (3. Behandlungsstufe) gemeinsam mit den übrigen Abwasserinhaltsstoffen schließlich wirksam entfernt werden. Durch die speziell adaptierten Bakterien wird der Abbauprozess außerdem gegenüber den bisher bekannten biologischen Verfahren hochgradig beschleunigt.

[0006] Die Sedimentation des Belebtschlammes kann in einer separaten Sedimentationsstufe oder auch durch Zurückhaltung des Schlammes in der fakultativ anaeroben oder aeroben Belebungsstufe (2. Behandlungsstufe) erfolgen.

[0007] Das bekannte Verfahren erfolgt mit hohem Wirkungsgrad bei niedrigstem Energieeinsatz.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun im Wesentlichen darin, ein Verfahren anzugeben, mit dem bei relativ geringem Mehraufwand den nach dem genannten Stand der Technik anfallenden Abwässern eine gegebenenfalls noch vorhandene Restfarbigkeit zu entziehen und sie als Prozesswasser wiederverwendbar zu machen.

[0009] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass den so aufbereiteten Abwässern = Recyclingwässern in einer chemisch-oxidativen Behandlungsstufe Ozon oder Ozon in Kombination mit Wasserstoffperoxid als Oxi-

dationsmittel zugeführt wird und anschließend zumindest der überwiegende Teil der Recyclingwässer als Prozesswasser in die Produktion zurückgeführt wird. Die gewünschte Entfärbung des Recyclingwassers lässt sich durch alleinige Zugabe von Ozon erreichen. Die Kombination beider Oxidationsmittel führt zusätzlich zu einem deutlich erhöhten Mineralisierungsgrad, der bis zu einem Mineralisierungsgrad von 30% einen deutlich erhöhten Ozonausnutzungsgrad gegenüber der alleinigen Verwendung von Ozon zur Folge hat.

[0010] Gemäß einem weiteren Vorschlag der Erfindung kann so vorgegangen werden, dass Ozon und Wasserstoffperoxid in einem unterstöchiometrischen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -Molverhältnis von 3/8 bis 7,8 eingesetzt werden.

[0011] Nach einem weiteren Vorschlag der Erfindung ist vorgesehen, dass bei Recyclingwässern mit einer mittleren Durchsichtsfarbzahl $> 4^{-1}$ ein Ozonmassenstrom von 1,0 bis 16,0 g Ozon/ m^3 eingesetzt wird.

[0012] Schließlich schlägt die Erfindung vor, dass die Recyclingwässer im Anschluss an die aerobe Nachbehandlung und vor der chemisch-oxidativen Behandlungsstufe gefiltert werden.

[0013] Das Recyclingwasser wird dabei in der Regel der chemisch-oxidativen Behandlungsstufe zugeführt und von dort als Prozesswasser wieder in den Produktionsbetrieb zurückgeleitet. Je nach der erforderlichen Menge von Prozesswasser kann das Recyclingwasser zum Teil oder im Grenzfall insgesamt nach der aeroben Nachbehandlung unmittelbar einer kommunalen Kläranlage zugeführt werden. Es ist aber auch möglich, je nach der konkret vorliegenden Bedarfssituation Prozesswasser für geringe Ansprüche im Anschluss an die aerobe Nachbehandlung – also ohne chemisch-oxidative Behandlung – als Prozesswasser in den Produktionsprozess wieder einzuleiten.

[0014] Im folgenden Teil der Beschreibung wird eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand einer Zeichnung beschrieben.

[0015] Das aus einem Betrieb der Textilveredlung oder der Lederverarbeitung kommende farbstoffhaltige Abwasser gelangt zuerst in einen Vorbehandlungsbehälter 1. Der Vorbehandlungsbehälter dient zunächst einmal als Misch- und Ausgleichsbecken. Ein Misch- und Ausgleichsbecken ist wegen des ungleichmäßigen Anfalls von Abwässern sowie wegen deren ungleichmäßiger Beschaffenheit ohnehin erforderlich. Die Größe des Vorbehandlungsbehälters 1 ist abhängig von der Art und Menge des Abwassers und sollte möglichst so gewählt werden, dass mindestens eine Aufenthaltszeit von sechs Stunden gewährleistet ist.

[0016] An den Vorbehandlungsbehälter 1 schließt sich ein Belebtschlammbecken 2 an, in welchem eine hochbelastete, fakultativ anaerob oder aerob betriebene Biologie aufrechterhalten wird. Die Raumbelastung beträgt mindestens $1,0 \text{ kg BSB}/(\text{m}^3 \times \text{d})$ (biologischer Sauerstoffbedarf pro Kubikmeter Abwasser und Tag). Bei Anwesenheit von Nährstoffen, insbesondere Phosphor, Stickstoff und Spurenelementen, die im vorliegenden Ausführungsbeispiel z. B. bereits im Vorbehandlungsbehälter 1 zugegeben werden, können bei minimaler Sauerstoffzuführung fakultativ anaerobe Bakterienstämme herangezogen werden. Unterstützt werden kann der Prozess durch Kalkzugabe mit der der pH-Wert des Abwassers reguliert werden kann. Das Abwasser-Schlamm-Gemisch läuft nach einer bestimmten Aufenthaltszeit im Belebtschlammbecken 2 in ein Absetzbecken 3 über, in welchem der abgesetzte Belebtschlamm abgepumpt wird. Dieser wird zu einem Teil nach Filtrierung in einer Feinrechenanlage 4 in das Belebtschlammbecken 2 und den Vorbehandlungsbehälter 1 zurückgeführt, wobei das Verhältnis etwa 2/3 (Belebtschlammbecken 2) zu 1/3 (Vorbe-

handlungsbehälter 1) beträgt. Der Rest gelangt in eine Schlammbehandlungsanlage, wo er eingedickt wird und zur Schlamm Entsorgung entnommen werden kann.

[0017] Durch die angezüchteten Mikroorganismen und durch die Aufrechterhaltung eines anaeroben Milieus im Vorbehandlungsbehälter 1 wird ein Redoxpotential von < 0 mV erzeugt, so dass nach ausreichender Kontaktzeit mit dem farbstoffhaltigen Abwasser eine anaerobe Spaltung (Reduktion) der Farbstoffe einsetzt. Der Belebtschlamm aus der hochbelasteten fakultativ anaerob betriebenen Belebungsanlage weist eine hohe Sauerstoffzehrung auf, so dass der Abbau der im Textilabwasser vorhandenen Substrate wesentlich schneller abläuft und das Redoxpotential im Vorbehandlungsbehälter 1 auf bis zu -600 mV absinken kann. Im Vorbehandlungsbehälter 1 wird das Redoxpotential deshalb gemessen und durch geregelte Belüftung bzw. Schlammeinleitung auf ein Redoxpotential zwischen -50 mV und -550 mV, bevorzugt kleiner als -350 mV, eingestellt bei gleichzeitiger Vitalisierung der beteiligten Mikroorganismen durch den eingetragenen Luftsauerstoff im Vorbehandlungsbehälter 1 und in der fakultativ anaeroben/aeroben Belebungsanlage (Belebtschlammbecken 2).

[0018] Die Entfärbung ist u. a. abhängig von der Trockensubstanz im Vorbehandlungsbehälter 1. Bei der üblichen Feststoffkonzentration sollte der Trockensubstanz-Gehalt > 1 g/l betragen.

[0019] Voraussetzung für das Wachstum der Mikroorganismen ist außerdem eine ausreichende Versorgung mit Nährstoffen, die z. B. als phosphor- und stickstoffhaltiges Düngemittel und als leicht verfügbarer Kohlenstoff im Vorbehandlungsbehälter 1 zugegeben werden können, wie in der Zeichnung angedeutet ist. Sie können jedoch auch in das Belebtschlammbecken 2 zugegeben werden. Da in einem solchen Industriebetrieb auch weitere Abwässer, z. B. aus dem Sanitärbereich anfallen, können auch diese für einen Nährstoffeintrag verwendet werden. Vorteilhaft werden die Sanitärabwässer dem zugeführten Belebtschlamm vor dem Durchlauf durch die Feinrechenanlage 4 zugegeben, so dass gleichzeitig eine Feststoffentnahme der Sanitärabwässer folgt.

[0020] Die im Abwasser nach der Reduktion verbleibenden Inhaltsstoffe können biologisch mit einer aeroben Nachbehandlung entfernt werden. Das Abwasser wird deshalb anschließend aus dem Absetzbecken 3 einer aeroben Nachbehandlungsstufe 5 zugeführt.

[0021] In der Behandlungsstufe 5 wird das Recyclingwasser gefiltert. Dazu können Filter bekannter Bauart verwendet werden.

[0022] Das gefilterte Recyclingwasser kann dann, wenn nur geringe Ansprüche an das Prozesswasser gestellt werden, dem Verfahren über einen Puffertank 8 zugeführt werden. Wenn aber hohe Anforderungen an das Prozesswasser gestellt werden, dann wird es über eine chemisch-oxidative Behandlungsstufe 7 geführt, in der Ozon oder Ozon in Kombination mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zugeführt werden. Das Verhältnis zwischen Wasserstoffperoxid und Ozon beträgt in einem Ausführungsbeispiel unterstöchiometrisch $H_2O_2/O_3 = 3/8$.

[0023] Es wurde gefunden, dass eine Entfärbung des Recyclingwassers mit einer mittleren Durchsichtsfarbzahl $< 5 m^{-1}$ in den Wellenlängen 436, 525 und 620 nm bei einem Ozonmassenstrom von 6,0 bis 15,0 g Ozon/ m^3 biologisch vorbehandeltem Wasser erreicht wird. Die Entfernung lässt sich auch durch alleinige Ozonzugabe, also ohne Wasserstoffperoxid erzielen.

[0024] Durch die Zugabe von Ozon und Wasserstoffperoxid wird der Mineralisierungsgrad erhöht und im Bereich von 20 bis 35% Mineralisierungsgrad ein sehr viel höherer

Ozонаusnutzungsgrad als bei Einsatz von Ozon allein erzielt.

[0025] Für dasjenige Recyclingwasser, dass als Prozesswasser nicht benötigt wird, besteht eine direkte Verbindung zwischen der aeroben Behandlungsstufe 5 und einer kommunalen Kläranlage.

Patentansprüche

1. Verfahren zur biologischen Aufbereitung von farbstoffhaltigen Abwässern aus der Textil- und Lederindustrie, insbesondere von Azo- und Schwefelfarbstoffe enthaltenden Abwässern, wobei die farbstoffhaltigen Abwässer einer anaeroben Vorstufe mit negativem Redoxpotential (1. Behandlungsstufe) zugeleitet werden, sie nach einer von der Art der Farbstoffe abhängigen Mindestaufenthaltszeit in der anaeroben Vorstufe in eine fakultativ anaerobe oder aerobe Belebungsstufe gelangen (2. Behandlungsstufe), in der bei einer Raumbelastung von $\geq 1,0$ kg BSB/($m^3 \times d$) (biologischer Sauerstoffbedarf pro Kubikmeter Abwasser und Tag) und einem positiven Redoxpotential zwischen 0 mV und $+180$ mV Belebtschlamm angezüchtet wird, der Belebtschlamm nach Sedimentation teilweise in die Belebungsstufe und teilweise in die anaerobe Vorstufe zurückgeleitet und ansonsten nach Eindickung entfernt wird, den Abwässern in der Vorstufe und/oder der Belebungsstufe Nährstoffe zugegeben und in der Vorstufe das negative Redoxpotential aufrechterhalten wird und die aus der Belebungsstufe kommenden Abwässer in eine aerobe Nachbehandlungsstufe (3. Behandlungsstufe) geführt werden,

dadurch gekennzeichnet,

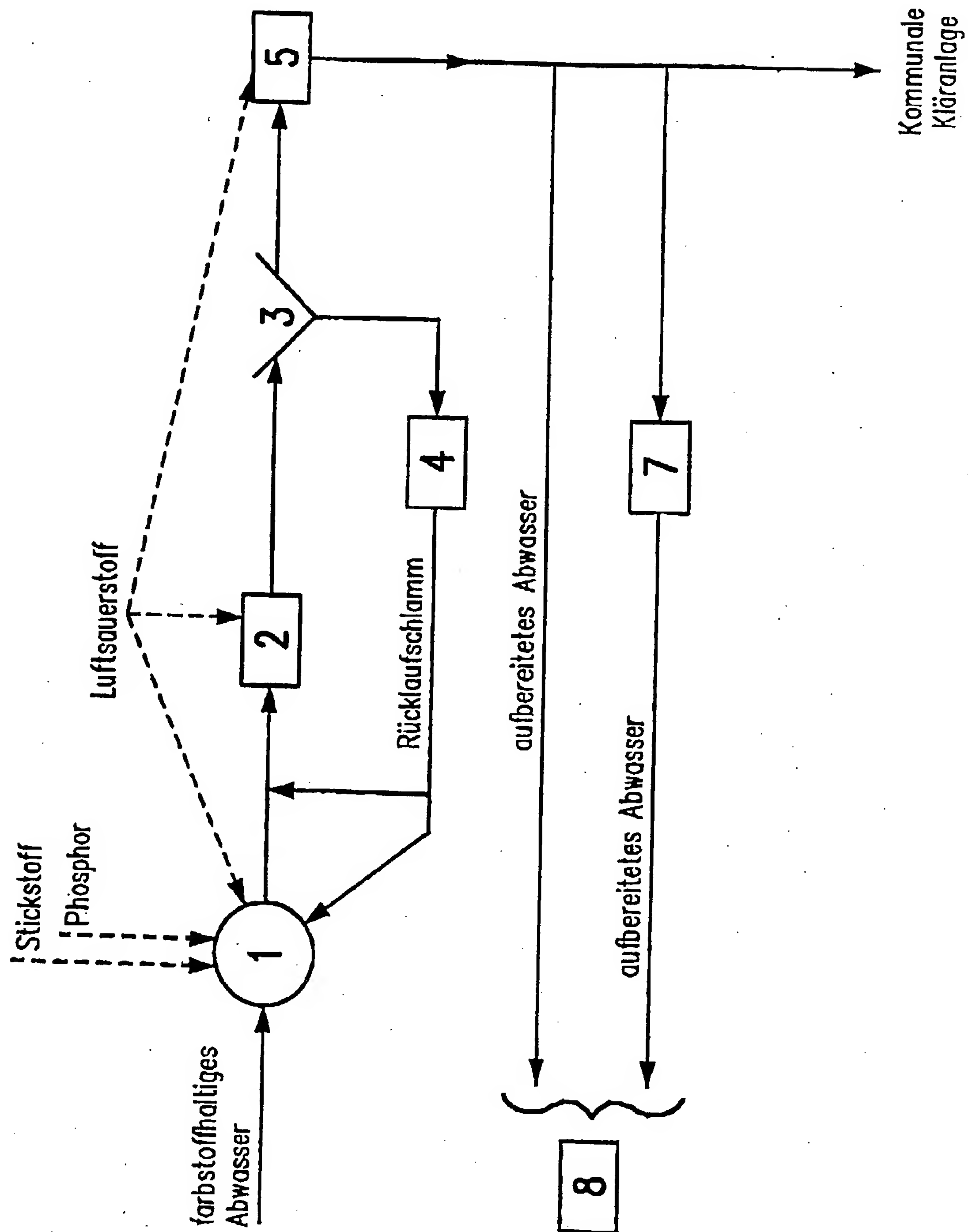
dass den so aufbereiteten Abwässern = Recyclingwässern in einer chemisch-oxidativen Behandlungsstufe Ozon oder Ozon in Kombination mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zugeführt wird und anschließend zumindest der überwiegende Teil der Recyclingwässer als Prozesswässer in die Produktion zurückgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ozon und Wasserstoffperoxid in einem unterstöchiometrischen H_2O_2/O_3 -Molverhältnis von 3/8 bis 7/8 eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Recyclingwässern mit einer mittleren Durchsichtsfarbzahl $> 4^{-1}$ ein Ozonmassenstrom von 1,0 bis 16,0 g Ozon/ m^3 eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Recyclingwässer im Anschluss an die aerobe Nachbehandlung und vor der chemisch-oxidativen Behandlungsstufe gefiltert werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



DERWENT-ACC-NO: 2003-315140

DERWENT-WEEK: 200435

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Biological treatment of
dye-containing waste water from
the textile and leather industry
comprises adding ozone
and optionally hydrogen peroxide to
the treated water and
recycling it as process water

INVENTOR: DIERING, A; DIERING, B ; DOEPKENS, E ; HEMPEL, D
C ; JUNG, T ; KRULL,
R ; METZEN, P

PATENT-ASSIGNEE: DIERING A[DIERI] , DIERING B[DIERI],
METZEN P[METZI]

PRIORITY-DATA: 2001DE-1043600 (September 5, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
EP 1421034 A2		May 26, 2004	G
000	C02F 009/04		
DE 10143600 A1		March 20, 2003	N/A
004	C02F 003/30		
WO 2003024875 A2		March 27, 2003	G
000	C02F 009/04		

DESIGNATED-STATES: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR
GB GR IE IT LI LT LU
LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG
BR BY BZ CA CH CN
CO CR CU CZ DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL
IN IS JP KE KG KP
KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM
PH PL PT RO RU SD
SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM
ZW AT BE BG CH CY
CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ
NL OA PT SD SE SK

SL SZ TR TZ UG ZM ZW

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
EP 1421034A2	N/A	
2002EP-0764557	August 27, 2002	
EP 1421034A2	N/A	
2002WO-DE03156	August 27, 2002	
EP 1421034A2	Based on	WO2003024875
N/A		
DE 10143600A1	N/A	
2001DE-1043600	September 5, 2001	
WO2003024875A2	N/A	
2002WO-DE03156	August 27, 2002	

INT-CL (IPC): C02F001/72, C02F001/78 , C02F003/30 ,
C02F003/32 ,
C02F009/04 , C02F103/24 , C02F103/30 , C02F103/24 ,
C02F103:30

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10143600A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Biological treatment of dye-containing waste water from the textile and leather industry, comprising an anaerobic pretreatment stage, a facultative anaerobic or aerobic activation stage and an aerobic post-treatment stage, comprises adding ozone and optionally hydrogen peroxide to the treated water and recycling it as process water.

DETAILED DESCRIPTION - Biological treatment of dye-containing waste water from the textile and leather industry comprises:

(a) subjecting the waste water to anaerobic pretreatment at a negative redox potential for a minimum residence time depending on the nature of the dye;

(b) subjecting the waste water to facultative anaerobic or aerobic activation at a biological oxygen demand (BOD) loading of at least 1

kg/m³.day and a positive redox potential of 0-180 mV to produce activated sludge;

(c) separating the sludge by sedimentation and recycling part of it to step (b) and part to step (a) and removing the rest after dewatering;

(d) adding nutrients to the water in step (a) and/or step (b);

(e) subjecting the water from step (c) to aerobic post-treatment; and

(f) adding ozone and optionally hydrogen peroxide to the treated water and recycling at least most of it as process water.

USE - The process is especially useful for treating waste waters containing azo and sulfur dyes.

ADVANTAGE - The ozone treatment removes any residual color from the water (compare DE19716939).

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a flow diagram for the process.
(Drawing includes non-English language text).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: BIOLOGICAL TREAT DYE CONTAIN WASTE WATER
TEXTILE LEATHER
INDUSTRIAL COMPRISE ADD OZONE OPTION HYDROGEN
PEROXIDE TREAT WATER
RECYCLE PROCESS WATER

DERWENT-CLASS: D15 D18 F06

CPI-CODES: D04-A01B; D04-A01M; D04-A01P; D04-B06B;
D04-B07D; D07-B; F03-E;
F03-F16A; F03-F16B; F03-F24;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-082921